ÜBER DIE KONDENSATION VON PHTALSÄURE-ANHYDRID MIT DEN PHENOLEN UNTER ANWENDUNG VON ALUMINIUMCHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN.

Von

Walter Schmidt
aus Berlin.

Tag der Promotion: ~~14.~~ 12. Januar 1920.

109

Referenten:

Professor Dr. Beckmann.

Professor Dr. Gabriel.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meiner lieben Frau und meinen Eltern
zum Dank.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 7

B. Praktischer Teil 15

I. Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p*-Kresol:

2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure 15

1-Oxy-4-methylanthrachinon 16

II. Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *m*-Kresol:

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure 18

4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure 18

III. Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *o*-Kresol:

2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure 19

4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure 20

IV. Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol:

2'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure 21

4'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure 22

V. a) Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p*-Chlorkresol:

2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoyl-benzoesäure . . . 23

1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon 23

b) Umsetzungen mit 1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon:

1-Oxy-3-methyl-4-*p*-toluidino-anthrachinon 25

1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon 25

1.4-Dioxy-anthrachinon 2-carbonsäure 26

1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfamidoanthrachinon 28

1-Oxy-3-methyl-4 aminoanthrachinon 28

1-Oxy-3-methylanthrachinon 29

VI. Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Phenolen:

2'-Oxy-5'-methyl 3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure 30

2-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure 30

2'-Oxy-4'-methy-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure . 32

3-Methyl-5.6.7-trichlorxanthon-8-carbonsäure 32

2'-Oxy-3'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure 33

4-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure 33

2'-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure 34

5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure 34

VII. Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit *β*-Naphthol:

2'-Oxy-3 4.5.6-tetrachlor-2-*α*-naphthoylbenzoesäure . . . 35

4'.5'.6'-Trichlor-1.2-naphtho-xanthon-1'-carbonsäure . . . 35

A. Theoretischer Teil.

Im Jahre 1871 hat A. von Baeyer[1]) gezeigt, daß bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenol unter Verwendung von von Schwefelsäure als Kondensationsmittel Phenolphtalein entsteht, indem ein Molekül Phtalsäure mit zwei Molekülen Phenol in Reaktion tritt.

Wie Baeyer und H. Caro[2]) einige Jahre später zeigen konnten; bildet sich bei stärkerer Einwirkung der Schwefelsäure ein Gemisch der beiden möglichen Oxyanthrachinone. Auch Anisol kondensiert sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid auf dieselbe Weise wie Phenol unter Bildung von Oxyanthrachinon.

Läßt man dagegen anstelle der Schwefelsäure Aluminiumchlorid auf das Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenol einwirken, so bildet sich, wie Nourisson[3]) gezeigt hat, *p*-Methoxybenzoylbenzoesäure. — Geht die Einwirkung von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so ensteht, wie Garade[4]) gefunden hat, der Phenolphtaleindimethyläther.

Auf der Arbeit von Nourisson fußend, haben dann später Weizmann[5]) und seine Mitarbeiter die Methyläther der Kresole mit Phtalsäureanhydrid bei Anwendung von Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht und entsprechende Methoxybenzoylbenzoesäurederivate erhalten, die sie mit konzentrierter Schwefelsäure in Methoxymethylanthrachinone und weiter zum Teil in Oxymethylanthrachinone überführten.

In derselben Arbeit hat Weizmann noch Kondensationen von Phtalsäureanhydrid mit den freien Kresolen bei Gegenwart von Borsäure angestellt und gelangte zu Oxybenzoylbenzoesäurederivaten. In der Orginalliteratur finden sich keinerlei Angaben über die dabei

---

[1]) B. **4**, 658 [1871]. [2]) B. **7**, 968 [1874].
[3]) B. **19**, 2103 [1886]. [4]) B. **28**, 116 [1895].
[5]) Chem. Soc. **91**, II, 1626 [1907].

erzielten Ausbeuten. Wir fanden bei der Wiederholung der Versuche nach den Weizmann'schen Angaben, daß die Ausbeuten bei Anwendung von Borsäure als Kondensationsmittel höchstens 20% d. Th. betragen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Ullmann ausgeführt wurde, war es nun, zu untersuchen, ob sich die freien Phenole mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensieren lassen, und welcher Art die entstehenden Kondensationsprodukte sind.

Friedel und Crafts[1]) haben in ihrer Abhandlung über ihre Synthese mittels Aliuminiumchlorid die Ansicht vertreten, daß ihre Kondensationsmetode nicht auf Alkohole und Säuren wegen der Einwirkung der Hydroxylgruppe auf das Chloraluminium anwendbar sei.

Weizmann[2]) hat in einer früheren Arbeit den Versnch gemacht, das freie β-Naphthol mit Phtalsäureanhydrid unter Anwendung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung zu kondensieren. Die erhaltenen Ausbeuten waren indessen so schlecht, daß Weizmann das Kondensationsprodukt nicht näher untersucht und von einer weiteren Verfolgung dieses Weges Abstand genommen hatte.

Die von uns angestellten Versuche haben nun gezeigt, daß es gelingt, bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels die freien Phenole mittels Aluminiumchlorid mit Phtalsäureanhydrid zu kondensieren und in recht guter Ausbeute Oxybenzoylbenzoesäurederivate zu erhalten.

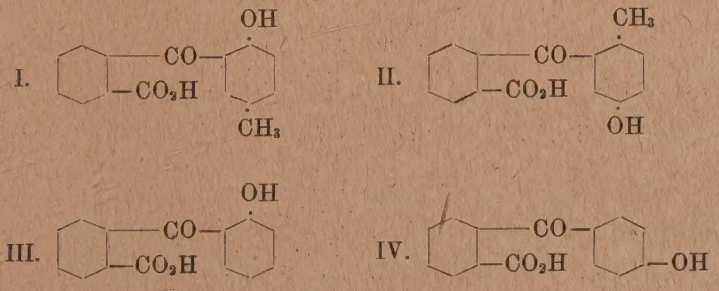
Wir brachten zu Beginn der Arbeit zunächst ein substituiertes Phenol, das p-Kresol mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion, und zwar wurden die Versuche zuerst durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten ausgeführt. Das Kondensationsprodukt bestand zum größten Teil aus einer Oxymethylbenzoylbenzoesäure (Formel I), daneben enstand sehr wenig Oxymethylanthrachinon. Die erhaltenen Ausbeuten betrugen ca. 39%, wiesen also gegenüber den von Weizmann mit Borsäure erhaltenen bereits eine Steigerung auf. Zur weiteren Erhöhung der Ausbeuten wurden nun Versuche unter Anwendung von Lösungsmittel angestellt. Zunächst verliefen diese Versuche, die unter Benutzung der gebräuchlichen hochsiedenden organischen Lösungsmittel, wie z. B. Nitrobenzol ausgeführt wurden, ergebnislos, bis es schließlich gelang, unter Anwendung von Acetylentetrachlorid die Ausbeuten um fast 50% zu steigern und zu einer Gesamtausbeute von 87,5% d. Th. zu gelangen.

[1]) C. r. 84, 1453 [1877].
[2]) B. 36, 557 [1903].

In genau derselben Weise wurden nun *m*-Kresol, *o*-Kresol und Phenol mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel in Reaktion gebracht. Die erhaltenen Ausbeuten an Kondensationsprodukten betrugen auch hier durchschnittlich 80—85 % d. Th.

Bei der Untersuchung der einzelnen Kondensationspunkte zeigte es sich aber, daß sie nicht wie beim *p*-Kresol einheitlich waren, sondern aus einem Gemisch von 2 isomeren Oxybenzoylbenzoesäurederivaten bestanden, die durch fraktionierte Kristallisation aus Nitrobenzol von einander getrennt werden konnten. Die Kondensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid mit *m*-Kresol und Phenol bestanden zu etwa 90 %, das Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid mit *o*-Kresol zu etwa 50 % aus Oxybenzoylbenzoesäurederivaten, die sich in Wasser nur sehr wenig lösten und von Alkalien genau wie das Kondensationsprodukt mit *p*-Kresol mit kräftig gelber Farbe aufgenommen wurden. Im Gegensatz dazu sind die drei anderen aus den Kondensationsprodukten isolierten isomeren Oxybenzoylbenzoesäurederivate Verbindungen, die leichter von Wasser aufgenommen werden und deren Lösungsfarbe in Alkalien nur äußerst schwach gelb gefärbt ist.

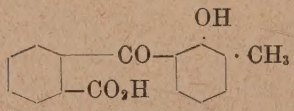
Es erhebt sich nun die Frage, welche Konstitution den verschiedenen isomeren Oxybenzoylbenzoesäurederivaten gegeben werden kann. Geht man vom *p*-Kresol aus, so ergeben sich zwei Möglichkeiten für den Eingriff der CO-Gruppe in das Molekül. Der Eingriff kann entweder in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe (I), oder in der *o*-Stellung zur Methylgruppe (II) erfolgen.

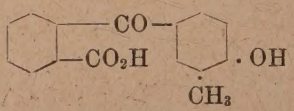


Die Formel II scheidet aus, weil man das Kondensationsprodukt aus Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid und *p*-Kresol (Formel XVII s. u.) durch Alkalien in ein Xanthon-Derivat (Formel XVIII) überführen kann, eine Ringbildung, die nur möglich ist, wenn die OH-Gruppe sich in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe befindet.

Bei Verwendung von Phenol wurden zwei isomere Säuren erhalten. Das Hauptprodukt (III) löst sich genau mit der gleichen, stark gelben Farbe in Alkalien, wie die Säure der Formel I und ist daher als 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure zu betrachten. Die isomere, nur in geringer Menge enstehende Verbindung IV ist identisch mit der von Friedländer[1]) dargestellten 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure, die sich in Alkalien mit ganz schwach gelber Farbe löst. Dieses verschiedene Verhalten gegen Natronlauge stimmt auch gut mit den Lösungsfarben von *o*- und *p*-Oxy-benzophenon in Alkalien überein, von denen sich nur das *o*-Derivat mit kräftig gelber Farbe[2]) löst, während die alkalische Lösung von *p*-Oxy-benzophenon farblos ist.

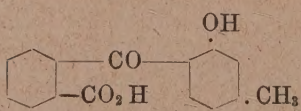
Den beiden Kondensationsprodukten von *o*-Kresol und Phtalsäureanhydrid kommen also unter Berücksichtigung des Vorherstehenden die Formeln V und VI zu.

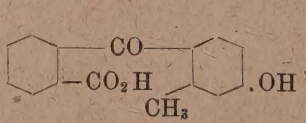
V. 

VI. 

Beim Vergleich dieser Säuren mit den von Weizmann hergestellten Oxy-methyl-benzoyl-benzoesäuren ergab sich, daß das Produkt der Formel V identisch war mit der von Weizmann aus *o*-Kresol, Phtalsäure-anhydrid und Borsäure erhaltenen Säure. Die Säure der Formel VI dagegen konnte in ein Oxy-methyl-anthrachinon übergeführt werden, welches über 300° schmolz und mit dem von Weizmann aus *o*-Kresol-methyläther, Phtalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid dargestellten Anthrachinon-Derivat identisch war.

Auch bei der Verwendung von *m*-Kresol als Kondensationskomponente wurden zwei isomere Säuren gewonnen, die ganz analoge Eigenschaften wie die vorstehend beschriebenen zeigen und denen infolgedessen nachstehende Strukturformeln zukommen:

VII. 

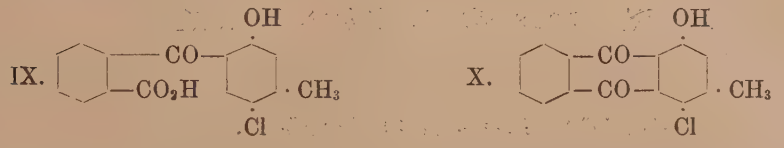
VIII. 

Die guten Resultate, die wir bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit den Phenolen, speziell mit dem *p*-Kresol erzielt hatten, veranlaßten uns, nunmehr auch die Kondensationsprodukte

[1]) B. **26**, 176 [1893].

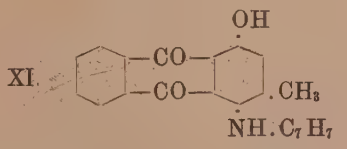
[2]) Cohn, M. **17**, 103 [1896] und A. **210**, 249 [1881].

aus Phalsäureanhydrid mit einem durch Halogen im Kern substituierten Kresol zu untersuchen, und führten wir die Versuche in derselben Weise mittels Aluminiumchlorid in Acetylentetrachloridlösung mit dem *p*-Chlorkresol durch. Wir gelangten zunächst zur 2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoylbenzoesäure und von ihr durch Wasserabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure zum 1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon:

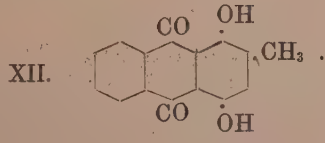


Die Ausbeuten waren hier sehr günstig und betrugen fast 92% d. Th. Das Chloratom in dem erhaltenen Oxymethylchloranthrachinon ist nun sehr leicht beweglich und kann durch andere Gruppen ersetzt werden. Dies wurde zu mehreren Kondensations- und Substitutionsreaktionen benutzt.

Zunächst wurde durch Kondensation von *p*-Toluidin mit Oxymethylchloranthrachinon bei Gegenwart von Kalium-acetat und etwas Naturkupfer »C« das 1-Oxy-3-methyl-4-*p*-toluidino-anthrachinon in fast quantitativer Ausbeute von 99% d. Th. dargestellt.

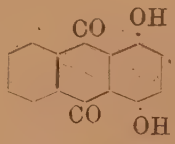


Sodann wurde in Anlehung an das D. R. P. 203083 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. das Chloratom durch die Oxygruppe ersetzt. Die Umsetzung gelingt durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, wenn die Hydroxylgruppe durch den Borsäureester geschützt wird. Es entsteht Methylchinizarin in guter Ausbeute (98,3% d. Th.), das früher bereits von Nietzki[1]) aus Phtalsäureanhydrid und Hydrotoluchinon dargestellt worden ist und folgende Strukturformeln besitzt:

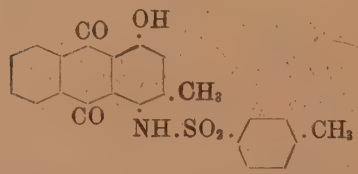


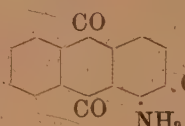
[1]) Ber. **10**, 2011.

Behandelt man dagegen das Oxymethylchloranthrachinon mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Schwefelsäure und Borsäure, so findet nicht nur ein Ersatz des Chlors gegen die Hydroxylgruppe statt, sondern es wird auch die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert. Diese überraschend leichte Oxydation der Methylgruppe ist von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. aufgefunden und in ihrem D. R. P. 273341 beschrieben worden. Bei Anwendung dieses Verfahrens erhielten wir die Chinizarin-2 carbonsäure (Formel 13) in einer Ausbeute von 82,5% d. Th.

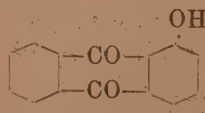
XIII. 

Der Austausch des Chloratoms gegen die Aminogruppe gelingt nach dem Verfahren von Ullmann und Fodor[1]) durch Kodensation des Oxymethylchloranthrachinons mit Toluolsulphamid und nachheriger Verseifung des intermediär entstehenden 1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulphamino-anthrachinons:

XIV. 

XV. 

Schließlich wurde das Chloratom im Oxymethylchloranthrachinon noch durch ein Wasserstoffatom ersetzt, eine Reaktion, die nach dem Verfahren von Ullmann und Chakravarti durch Zusammenschmelzen des Ausgangsmaterials mit Kaliumacetat bei Gegenwart von Kupfer gelingt. Wir kamen so zum 1-Oxy-3-methylanthrachinon

XVI. 

einer Verbindung, die von Weizmann aus *m* Kresol und Phtalsäureanhydrid mittels Borsäure und Behandeln des Zwischenproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt worden war.

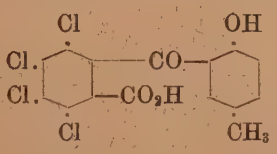
[1]) Ann. 380, 319.

Nachdem in dem oben beschriebenen Teil der vorliegenden Arbeit eine Anzahl verschiedener einfacher und substituierter Phenole mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht worden war, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit noch diejenigen Kondensationsprodukte näher untersucht, die bei der Kondensation von Tetrachlorphtalsäurenanhydrid mit den Phenolen entstehen.

Hierbei wurden einige sehr intressante Beobachtungen gemacht, die über die Konstitution der entstehenden Oxybenzoylbenzoesäurederivate und rückschließend auch über die der aus Phtalsäureanhydrid analog dargestellten Verbindungen Aufschluß geben.

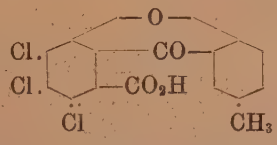
Kondensiert man nämlich Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit *p*-Kresol unter Anwendung Aluminiumchorid, so entsteht in einer Ausbeute von 85 % d. Th. eine Säure nachstehender Konstitution:

XVII.



Kocht man diese Säure mit Alkalien, so entsteht unter Austritt von Salzsäure ein Xanthonderivat von der Formel

XVIII.



und zwar geht die Umsetzung spielend leicht und mit quantitativer Ausbeute vor sich. Damit ist der Beweis erbracht, daß bei der Bildung der Säure 17 tatsächlich die Carbonylgruppe in der *o*-Stellung zum Hydroxyl in das Molekül des Kresols eingreift, da sonst die Bildung eines Xanthonderivates unmöglich wäre.

In derselben Weise wurden nun auch o-Kresol und *m*-Kresol sowie Phenol mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid in Reaktion gebracht und auch hier Kondensationsprodukte mit einer Ausbeute von 75—80 % d. Th. erhalten. Die entstandenen Oxybenzoylsäurederivate konnten zu 80—90 % in die entsprechenden Xanthone überführt werden.

Schließlich wurde das Tetrachlorphtalsäureanhydrid noch mit β-Naphtol in derselben Weise kondensiert, und auch hier das entstandene β-Naphtoyl-benzoesäurederivat zu 85 % in das entsprechende Xanthon überführt.

Bei der Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhybrid mit den Phenolen findet also ausschließlich ein Eingriff in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe statt zum Unterschied von den aus Phtalsäureanhydrid hergestellten ensprechenden Kondensationsprodukten, die, wie wir auch gesehen haben, zu einem Teil auch aus *p*-Oxybenzoylbenzoesäurederivaten bestehen.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich also dahin zusammenfassen, daß sich Phenole mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel kondensieren lassen, wobei durchweg in recht guter Ausbeute Oxybenzoylbenzoesäurederivate entstehen. Der Eingriff der Carbonylgruppe des Phtalsäureanhydrids erfolgt bei diesen Kondensationen zum größten Teil in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Phenole. Geht man vom Tetrachlorphtalsäureanhydrid aus, so entstehen lediglich *o*-Oxybenzoylbenzoesäurederivate, die sich durch Behandeln mit Alkalien in Xanthonderivate überführen lassen.

B. Praktischer Teil.

I. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol:

2′-Oxy-5′-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (Formel I).

Die besten Ausbeuten an vorstehender Verbindung wurden unter Verwendung von Acetylentetrachlorid erhalten. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen von Oxy-methyl-anthrachinon. — 10 g Phthalsäure-anhydrid wurden in einem Kölbchen von 150 ccm in der vier- bis fünffachen Menge Acetylentetrachlorid gelöst und in die abgekühlte Lösung 10 g *p*-Kresol eingetragen. Zu dieser Mischung wurden im Verlaufe von 1—1½ Stdn. portionsweise 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben, wobei der Kolben nach jedem Eintragen mit einem durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Rückflußkühler verbunden wurde. Die ersten Mengen Aluminiumchlorid wurden bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Salzsäuregas-Entwicklung aufgenommen, wobei sich die anfangs schwach gelbliche Lösung rötlich färbte. Bei Hinzugabe der weiteren Mengen Aluminiumchlorid wird der Kolben im Oelbade auf 115—120° (Badtemperatur) erhitzt, wobei unter stetiger Entwicklung von Salzsäuregas die Lösung eine dunkelrotbraune Färbung annimmt. Ist auf diese Weise alles Aluminiumchlorid eingetragen, so wird die Schmelze noch etwa 1—1½ Stdn. auf 120—130° belassen, wobei die Salzsäuregas-Entwicklung allmählich nachläßt und schließlich fast ganz aufhört. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure versetzt und das nicht umgesetzte *p*-Kresol, sowie das Acetylentetrachlorid mittels Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wird mit sehr verdünntem Ammoniak wiederholt in der Hitze ausgezogen, die vereinigten Auszüge etwas eingedampft, abermals filtriert und die Säure mit Salzsäure als harzige Masse ausgefällt, die alsbald krystallinisch (Schmp. 189—191°) erstarrt. Die Ausbeute an Säure betrug 14.6 g; ungelöst in Ammoniak blieben 0.5 g unreines Oxy-methyl-anthrachinon, was einer Gesamtausbeute von 87.3% der

Theorie entspricht. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Säure in Gestalt von farblosen prismatischen Spießen vom Sdp. 194—195° (korr.) erhalten.

0.1436 g Sbst.: 0.3690 g CO_2, 0.0618 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.
Gef. » 70.09, » 4.61.

Die [Oxy-methyl-benzoyl]-benzoesäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig und wird in der Wärme gut von Benzol und Toluol aufgenommen. Sie ist in Aceton, besonders in der Wärme, leicht löslich, in heißem Wasser sehr wenig löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen. Die Lösungsfarbe in konz. kalter Schwefelsäure ist gelb und geht beim Erhitzen in orangerot über.

1-Oxy-4-methyl-anthrachinon.

Dieses Anthrachinon wurde von Birukoff[1]) durch direkte Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol mittels konz. Schwefelsäure nach der Baeyerschen Methode (5% Ausbeute) und von Weizmann aus 1-Methoxy-4-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure dargestellt.

Wir fanden, daß die Umwandlung der 2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure in das entsprechende Anthrachinon am besten unter folgenden Bedingungen verläuft. 5 g Säure werden in 40 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und auf dem Wasserbade etwa ½ Stde. erwärmt. Die orangerote Schmelze wird hierauf tropfenweise mit kaltem Wasser versetzt, wodurch das Anthrachinon in Form gelber Flocken in einer gut filtrierbaren Form abgeschieden wird. Nach dem Erwärmen des Rückstands mit verdünnter Sodalösung hinterbleiben 3 g Oxy-methyl-anthrachinon vom Schmp. 164—165°, mithin 64.4% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin und Alkohol wurde das Produkt in schönen, rotgelben Nadeln vom Schmp. 175° (korr.) gewonnen. (Birukoff gibt 169—170°, Weizmann 175° an.)

0.1347 g Sbst.: 0.5374 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238.1). Ber. C 75.6, H 4.23.
Gef. » 75.4, » 4.30.

Das Oxy-methyl-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Eisessig, Benzol und Toluol, in der Wärme von Ligroin aufgenommen. Alkohol und Äther nehmen die Substanz in der Siedehitze gut auf. Alkalien lösen es mit blutroter, konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

[1]) B. 20, 2069 [1887].

II. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Kresol.

Das Produkt besteht aus einem Gemisch der beiden nachstehenden isomeren Säuren: 1. 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (VII.) und 2. 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (VIII.); außerdem finden sich in ihm noch geringe Mengen von *m*-Kresol-phthalein, das bei der Reaktion als Nebenprodukt entsteht. Die Trennung der beiden isomeren Säuren gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Nitro-benzol.

15 g Phthalsäure-anhydrid und 13 g *m*-Kresol werden in 70 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und dazu portionsweise 30 g Aluminiumchlorid in derselben Weise gegeben, wie es bei der Kondensation mit *p*-Kresol beschrieben ist. Die Schmelze wurde hier etwa $2^1/_2$—3 Stdn. auf 120—130° im Ölbade erhitzt. Während der Reaktion ging die Farbe der anfangs schwach gelben Lösung in rotviolett über. Nach dem Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser und verdünnter Salzsäure und Abblasen der flüchtigen Bestandteile blieben 18 g eines gelbbraunen Körpers ungelöst, von dem die überstehende heiße Lösung abgegossen wurde. Dieser Rückstand schmilzt bei 190—200° und wird von Alkalien mit rotvioletter Farbe aufgenommen, verursacht durch Beimengung von wenig *m*-Kresol-phthalein. Aus der abgegossenen heißen, wäßrigen Lösung krystallisieren beim Erkalten noch 3.1 g einer gelblichweißen Säure vom Schmp. 198—215° aus. Dieses Produkt besteht aus einem Gemisch von *o*- und *p*-Oxysäure. Zur Trennung der beiden Isomeren wurden die 3.1 g Rohprodukt in 45 ccm Nitro-benzol in der Siedehitze gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 1.9 g einer bei 215—216° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die reine 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (*p*-Säure) in Form farbloser, rhombischer Blättchen erhalten, die bei 219—220° (korr.) schmolzen.

Die Mutterlauge der Nitro-benzol-Lösung wurde mit Sodalösung versetzt, das Nitro-benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Zur Entfernung von wenig beigemengtem Kresol-phthalein wurde Kohlensäure in die Sodalösung eingeleitet und aus dem Filtrat mittels Salzsäure die *ortho*-Verbindung gefällt. Erhalten wurden 0.9 g vom Schmp. 204—206°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure wurde die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (*o*-Säure) in Form

prismatischer Spieße erhalten, die bei 211—212° (korr.) schmolzen. Sie ist identisch mit der nach dem Verfahren von Weizmann[1]) mittels Borsäure dargestellten Säure (Misch-Schmp. 211—212°).

Beim Aufarbeiten der zuerst erhaltenen 18 g Kondensationsprodukt vom Schmp. 190—200° (das in derselben Weise, wie oben beschrieben, durch Behandeln mit Nitrobenzol erfolgte), zeigte es sich, daß dieses Produkt nur aus *o*-Säure und wenig beigemengtem *m*-Kresol-phthalein bestand. Erhalten wurden 16.1 g *o*-Säure vom Schmp. 203—206° und 1.2 g *m*-Kresol-phthalein.

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure ist gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie löst sich sehr leicht, besonders in der Wärme, in Aceton. Wenig löslich in Benzol, wird sie in der Wärme von Xylol und Toluol aufgenommen. Die Säure löst sich spielend in wenig heißem Nitro-benzol. In heißem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen.

0.1291 g Sbst.: 0.3311 g CO_2, 0.0563 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.
Gef. » 69.97, » 4.88.

Die 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *ortho*-Verbindung. Nur ist sie in Nitro-benzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure, während sie von Alkalien mit äußerst schwach gelber Farbe aufgenommen wird.

0.1324 g Sbst.: 0.3406 g CO_2, 0.0575 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.
Gef. » 70.16, » 4.86.

[1]) Soc. **91**, 1636 [1905].

III. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Kresol.

Das Produkt aus Phthalsäureanhydrid und *o*-Kresol besteht aus einem Gemisch von 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (Formel V) und 4'-Oxy-5'methyl-2-benzoyl-benzoesäure (Formel VI); außerdem fanden sich in ihm noch geringe Mengen von *o*-Kresolphthalein. Die Trennung der isomeren Säuren gelingt auch hier mittels fraktionierter Krystallisation aus Nitro-benzol.

Es wurden 10 g *o*-Kresol und 10 g Phthalsäure-anhydrid, 50 ccm Acetylentetrachlorid und 30 g Aluminiumchlorid, wie bei der Kondensation mit *p*-Kresol angegeben, in Reaktion gebracht, wobei 15 g eines bei 180—187° schmelzenden, braungelben Körpers erhalten wurden. Die Ausbeute beträgt somit 86.7 % der Theorie. Zur Trennung der beiden isomeren Säuren wurden 4.8 g des Kondensationsproduktes in 35 ccm Nitro-benzol in der Siedehitze gelöst. Beim Erkalten krystallisierten 2.3 g einer bei 218—220° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die 4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (*para*-Verbindung) in Form farbloser, rhombischer Blättchen vom Schmp. 224—226° (korr.) erhalten.

Die isomère 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure (*o*-Säure) wurde aus der Mutterlauge der Nitro-benzol-Lösung, wie oben angegeben, gewonnen. Erhalten wurden 2.1 g vom Schmp. 175—178°. Durch zweimaliges Umlösen aus Essigsäure wurde die *o*-Säure in Form prismatischer Spieße vom Sdp. 196—197° (korr.) erhalten. Die nach dem Verfahren von Weizmann mittels Borsäure dargestellte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt. Die beiden Säuren sind also identisch.

Die 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure schmilzt bei 196—197°, ist gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie löst sich leicht, besonders in der Wärme, in Aceton und Toluol, sehr leicht in heißem Nitro-benzol, wenig in heißem Wasser. Sie wird von Alkalien mit kräftig gelber Farbe aufgenommen und besitzt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie die aus dem *m*-Kresol hergestellte Säure.

0.1435 g Sbst.: 0.3693 g CO_2, 0.0627 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 70.19, » 4.89.

Die 4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *o*-Verbindung. Nur ist sie in Nitrobenzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure, während sie von Alkalien mit äußerst schwach gelblicher Farbe aufgenommen wird.

0.1493 g Sbst.: 0.3846 g CO_2, 0.0633 g H_2O,

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 70.26, » 4.74.

IV. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenol.

Das Produkt besteht aus einem Gemisch der beiden nachstehenden isomeren Säuren: 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure (Formel III) und 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure (Formel IV), welchen kleine Mengen Phenol-phthalein beigemengt sind. Bei der Kondensation von 10 g Phthalsäure-anhydrid, 10 g Phenol und 30 g Aluminiumchlorid bei Gegenwart von 50 ccm Acetylentetrachlorid, blieben bei der Aufarbeitung nach dem Abblasen der flüchtigen Bestandteile, 5.3 g eines braunen, in der Wärme öligen Körpers zurück, von dem die heiße wäßrige Lösung abgegossen wurde. Das ölige Produkt erstarrte beim Abkühlen, wurde abfiltriert und getrocknet; es schmolz dann bei 150—153°. Es löste sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe, verursacht durch beigemengtes Phenol-phthalein.

Aus der abgegossenen heißen Lösung krystallisierten beim Erkalten 2.5 g eines gelblich weißen Produktes vom Schmp. 160—190° aus. Dieses Produkt besteht aus einem Gemisch der *o*- und *p*-Säure. Zur Trennung der beiden Isomeren wurden die 2.5 g Rohprodukte in 30 ccm Nitro-benzol in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 1.2 g einer bei 205° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die reine 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure (*p*-Säure) in Form rhombischer Blättchen erhalten vom Schmp. 210° (korr.). Eine nach den Angaben von Friedländer[1]) durch Spaltung von Phenol-phthalein-oxim hergestellte Säure zeigte dieselben Schmelz- und Mischschmelzpunkte und wurde dadurch mit der vorliegenden identifiziert.

Die entsprechende 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure wurde aus der Nitro-benzol-Mutterlauge in derselben Weise, wie beim *o*-Kresol beschrieben, erhalten. Wir gewannen 1.1 g vom Schmp. 165—167°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure wurde die reine *o*-Säure in Form prismatischer Spieße vom Schmp. 171—172° (korr.) gewonnen. Beim Aufarbeiten des zuerst erhaltenen Kondensationsproduktes (5.3 g vom Schmp. 150—155°), das in der bekannten Weise durch Behandeln mit Nitro-benzol erfolgte, zeigte es sich, daß dieses Produkt nur aus *o*-Säure und wenig beigemengtem Phenol-phthalein bestand. Erhalten wurden 4.1 g *o*-Säure vom Schmp. 160—162° und 0.7 g harziges Phenol-phthalein. Die Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten beläuft sich auf 7.8 g.

[1]) B. **26**, 176 [1893].

Die 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie ist besonders in der Wärme leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, wenig löslich in Benzol. Von heißem Wasser wird die Säure nur schwer aufgenommen. 1 g Säure löst sich in 900 Tln. Wasser von 20°. Alkalien nehmen die Verbindung mit kräftig gelber Farbe auf.

0.1379 g Sbst.: 0.3513 g CO_2, 0.0322 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4$ (242.1). Ber. C 69.40, H 4.16.
Gef. » 69.48, » 4.23.

Die 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *o*-Verbindung. Nur ist sie in Nitrobenzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure. 1 g Säure löst sich in 400 Tln. Wasser bei 20°. Von Alkalien wird sie mit äußerst schwach gelber Farbe aufgenommen.

0.1440 g Sbst.: 0.3659 g CO_2, 0.0540 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4$ (242.1). Ber. C 69.40, H 4.16.
Gef. » 69.30, » 4.19.

V. a) Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Chlor-*m*-kresol: 2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoyl-benzoesäure (Formel IX).

Diese Säure wurde in derselben Weise, wie beim *p*-Kresol angegeben, nämlich sowohl durch direktes Zusammenschmelzen von Phthalsäure-anhydrid, *p*-Chlor-*m*-kresol und Aluminiumchlorid, als auch unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel dargestellt. Auch hier zeigte es sich, daß durch Benutzung dieses Lösungsmittels die Ausbeute um ca. 50 % gesteigert wird.

10 g Phthalsäure-anhydrid, 10 g *p*-Chlor-*m*-kresol werden in etwa 50 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und in die Mischung 25 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Die Farbe der Schmelze geht auch hier während der Dauer der Reaktion von gelbrot in dunkelbraunrot über. Das Reaktionsprodukt wird in derselben Weise, wie beim *p*-Kresol beschrieben, aufgearbeitet. Erhalten wurden 16 g Oxy-methyl-chlor-benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 164—165°, mithin eine Gesamtausbeute von 91.7 % der Theorie. Zum Umkrystallisieren der Rohsäure eignen sich Benzol-Toluol und Essigsäure. Die Säure krystallisiert in farblosen, prismatischen Spießen und schmilzt analysenrein bei 205—206° (korr.).

0.1223 g Sbst.: 0.2770 g CO_2, 0.0419 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0792 g AgCl.

$C_{15}H_{11}O_4Cl$ (290.5). Ber. C 61.65, H 3.81, Cl 12.21.
Gef. » 61.77, » 3.83, » 12.40.

Die Säure wird in der Wärme von Toluol sowie von viel Benzol aufgenommen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist kräftig gelb, konz. Schwefelsäure nimmt sie mit blutroter Farbe auf.

Die Überführung der Oxy-methyl-chlor-benzoyl-benzoesäure in das 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (Formel X), wird zweckmäßig mit Schwefelsäure-Monohydrat ausgeführt und verläuft unter folgenden Bedingungen am günstigsten: 10 g Säure werden in 60 ccm Schwefelsäure-Monohydrat eingetragen und etwa 2½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Schmelze tropfenweise mit kaltem Wasser versetzt, das entstandene Anthrachinon abfiltriert und mit verdünnter Sodalösung ausgezogen.

Der Rückstand ergab 7.6-Oxy-methyl-chlor-anthrachinon vom Schmp. 173—174°. Die Ausbeute entspricht somit 81 % der Theorie. Zum Umkrystallisieren eignen sich Benzol-Ligroin sowie Alkohol, Lösungsmittel, aus denen das Anthrachinon-Derivat in schönen, orangeroten Nadeln vom Schmp. 177° (korr.) krystallisiert.

0.1222 g Sbst.: 0.2972 g CO_2, 0.0391 g H_2O. — 0.1752 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

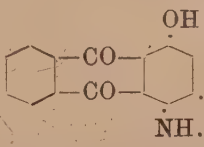
$C_{15}H_9O_3Cl$ (272.5). Ber. C 65.65, H 3.33, Cl 13.01.
Gef. » 66.33, » 3.58, » 12.93.

Das Oxy-methyl-chlor-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol, in der Wärme auch von Ligroin aufgenommen. In Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton ist es in der Wärme gut löslich; Alkalien nehmen es mit roter, konz. Schwefelsäure mit kräftig orangeroter Farbe auf.

V. b) Umsetzungen mit 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon.

Durch Kondensation mit *p*-Toluidin unter Anwendung von Kupfer als Katalysator entstand das

1-Oxy-3-methyl-4-*p*-toluidino-anthrachinon,



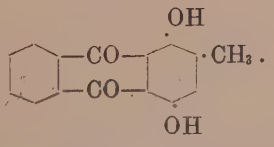
2 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 0.72 g Kaliumacetat, 16 g *p*-Toluidin und eine Spur Naturkupfer C, wurden 2½ Stdn. lang in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden erhitzt, wobei sich die Masse blauviolett färbt. Zu dem Reaktionsprodukt wurden 8 ccm Alkohol in der Hitze gegeben, worauf sich beim Abkühlen das Kondensationsprodukt in blauschwarzen Krystallen ausschied. Es wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Ausbeute 2.5 g = 99.3 % der Theorie eines bei 187—188° schmelzenden Körpers. Zur Analyse wurde das Produkt aus wenig Eisessig zweimal umkrystallisiert und schmolz dann bei 191° (korr.). Es bildet blauviolette Nadeln.

0.1397 g Sbst.: 0.3937 g CO_2, 0.0626 g H_2O. — 0.1010 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 737 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343.1). Ber. C 76.93, H 4.99, N 4.08.
Gef. » 76.86, » 5.01, » 4.05.

Das Oxy-methyl-*p*-toluidino-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol und Toluol aufgenommen, es löst sich in der Wärme sehr schwer in Äther, schwerer in Alkohol, leicht in Eisessig mit blauvioletter Farbe, während konz. Schwefelsäure das Produkt mit gelbbrauner Farbe aufnimmt.

1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (2-Methyl-chinizarin),



Der Ersatz des Chloratoms des Oxy-methyl-chlor-anthrachinons gegen die Hydroxylgruppe durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Borsäure unter Benutzung des D. R.-P. 203083 der Farben-

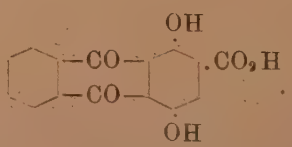
fabriken vorm. F. Bayer & Co. bereitete Schwierigkeiten, da bei Einhaltung niederer Temperaturen nur ein teilweiser Umsatz erzielt wurde, während beim Arbeiten bei Temperaturen über 160° Nebenprodukte entstanden. Die besten Ausbeuten an Methyl-chinizarin lieferte nachstehende Versuchsordnung, bei der unter Innehaltung einer Temperatur von 150—160° gearbeitet wurde: In die Lösung von 12 g krystallisierter Borsäure in 50 ccm konz. Schwefelsäure werden 5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon bei 150—160° in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion geht unter Salzsäure-Entwicklung vor sich und hat nach etwa 3 Stdn. ihr Ende erreicht. Das mit Wasser gefüllte Rohprodukt wird feucht mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Essigsäure gefällt. Die Ausbeute an Methyl-chinizarin betrug 4.3 g = 98.3 % der Theorie. Das bei 167—169° schmelzende Rohprodukt, in dem noch Spuren von Chlor nachgewiesen werden konnten, wurde zur Reinigung aus Ligroin-Benzol und Äthylalkohol umkrystallisiert. Es schmilzt dann bei 177° (korr.) und bildet schöne, lebhaft karminrot gefärbte Nadeln. Nietzki[1]) hat den Körper durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Hydrotoluchinon mittels Schwefelsäure dargestellt und gibt als unkorr. Schmp. 160° an.

0.1366 g Sbst.: 0.3561 g CO_2, 0.0516 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4$ (254.1). Ber. C 70.85, H 3.97.
Gef. » 71.10, » 4.22.

Das Methyl-chinizarin wird bereits in der Kälte von Benzol und Toluol, in der Wärme auch von Ligroin mit gelbroter Farbe aufgenommen. In Alkohol und Äther ist es in der Wärme mit orangegrün fluorescierender Farbe löslich. Eisessig nimmt das Produkt in der Wärme mit roter Farbe auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit karminroter, Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

1.4-Dioxy-anthrachinon-2-carbonsäure (Chinizarin-2-carbonsäure),



Das Oxy-methyl-chlor-anthrachinon wurde unter Benutzung des Verfahrens der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. (D. R.-P. 273341) durch Oxydation mittels salpetriger Säure bei Gegenwart von

[1]) B. **10**, 2011 [1877].

Schwefelsäure und Borsäure in die obige Carbonsäure übergeführt, wobei also gleichzeitig auch ein Ersatz von Chlor durch Hydroxyl stattfand.

5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon und 5 g Borsäure werden in 20 ccm Schwefelsäure in der Wärme gelöst und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Darauf werden 5 g Natriumnitrit portionsweise unter Umschütteln eingetragen. Sowie das Nitrit von der Lösung aufgenommen ist, wird die Masse langsam während der Dauer von einer Stunde von 100° auf 150° erwärmt und auf letzterer Temperatur noch etwa 2 Stunden belassen, bis eine herausgenommene Probe sich fast restlos in Soda löst. Darauf wird das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, die rotbraune Masse aufgekocht und filtriert. Die Ausbeute betrug 4.5 g, d. h. 82.5 % d. Th. Die Reinigung des bei 240—243° schmelzenden Rohproduktes bereitete Schwierigkeiten, da durch Umlösen aus den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln die Säure nicht in krystallinischer Form zu erhalten war. Es wurde nun versucht, die Säure über eines ihrer Salze zu reinigen, und zwar ergab es sich, daß das Pyridinsalz gut krystallisiert. Durch Behandeln des so gewonnenen Pyridinsalzes mit verdünnter Essigsäure wurde die Carbonsäure in Form feiner karmoisinroter verfilzter Nadeln gewonnen. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Produktes liegt bei 249—250° (korr.). Die Farbenfabriken vorm. F. Baeyer & Co. haben dieselbe Carbonsäure aus Methyl-chinizarin durch Behandeln mit Nitrosylschwefelsäure dargestellt (s. auch D.R.-P. 273341). Sie geben für den Schmelzpunkt ihrer in gelbbraunen Nadeln krystallisierenden Substanz 244—246° an.

0.1274 g Sbst.: 0.2951 g CO_2, 0.0348 g H_2O.

$C_{15}H_8O_6$ (284.1). Ber. C 63.37, H 2.84.
Gef. » 63.17, » 3.06.

Die Chinizarin-2-carbonsäure ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Xylol, Toluol und Aceton. Von Eisessig wird sie in der Wärme aufgenommen. Alle diese Lösungsmittel nehmen die Säure mit orangeroter Farbe auf. Die Sodalösung zeigt einen blauen, die Lösung in konz. Schwefelsäure einen bläulichroten Farbton.

Die Überführung des Oxy-methyl-chlor-anthrachinons in das Oxy-methyl-amino-anthrachinon wurde durch Kondensation des Chlorderivates mit Toluolsulfamid und darauf folgende Verseifung des entstandenen Zwischenproduktes nach dem von F. Ullmann und O. Fodor[1]) angegebenen Verfahren bewerkstelligt. Die Kondensation wurde in amylalkoholischer Lösung vorgenommen und führte zunächst zum

[1]) A. 380, 319 [1911].

1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfamido-anthrachinon.

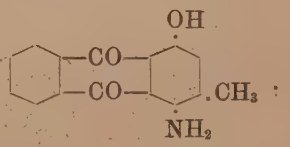
5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 5 g Kaliumacetat, 5 g *p*-Toluolsulfamid und 0.02 g Kupferacetat werden mit der achtfachen Menge Amylalkohol 3—4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand abgesaugt. Es wurden erhalten 6.8 g Rohprodukt vom Schmp. 201—204°, entsprechend einer Ausbeute von 98.8% d. Th. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen in Natronlauge gereinigt und dann zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt dann bei bei 213—214° (korr.) und bildet schön gelbbraune Nadeln.

0.1878 g Sbst.: 6.25 ccm N (28°, 750 mm).

$C_{22}H_{17}O_5NS$ (375.1). Ber. N 3.73. Gef. N 3.71.

Das Toluolsulfamid-Derivat wird in der Wärme von Benzol, Aceton und Eisessig mit gelber Farbe aufgenommen; es ist schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist rotviolett, in konzentrierter Schwefelsäure kirschrot.

1-Oxy-3-methyl-4-amino-anthrachinon,



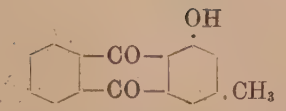
Die Verseifung des Toluolsulfamid-Derivats geht mit konz. Schwefelsäure in kurzer Zeit vor sich, wenn die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Farbe der Lösung geht während der Dauer der Reaktion von kirschrot in gelbrot über. Bei der Ausführung des Versuches wurden 5 g Oxy-methyl-toluolsulfamido-anthrachinon mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Eiswasser gefällte, aufgekochte und filtrierte Rohprodukt wog nach dem Trocknen 3.25 g, was einer Ausbeute von 96.2% der Theorie entspricht. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Toluol wurde die Verbindung in Form violetter metallglänzender Nädelchen erhalten, die dann bei 257—258° (korr.) schmelzen.

0.1515 g Sbst.: 0.3949 g CO_2, 0.0576 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3N$ (253.1). Ber. C 71.12, H 4.38.

Gef. » 71.09, » 4.25.

Das Oxy-methyl-amino-anthrachinon ist in der Wärme gut löslich in Benzol und Aceton; es wird schwer von Alkohol und Äther, leichter von Eisessig in der Wärme mit blauroter Farbe aufgenommen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelbrot, in heißer verdünnter Natronlauge violett.

1-Oxy-3-methyl-anthrachinon, 

Durch Behandeln von Oxy-methyl-chlor-anthrachinon mit Kaliumacetat und Kupferacetat entsteht Oxy-methyl-anthrachinon, — eine Verbindung, die von Weizmann[1]) bereits aus Phthalsäure-anhydrid und *m*-Kresol bei Gegenwart von Borsäure hergestellt worden ist.

3 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 1.5 g Kaliumacetat, 0.15 g Kupferacetat und 6 g Naphthalin wurden in einem mit weitem Steigrohr versehenen Kölbchen $1^3/_4$ Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Darauf wurde das Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand abgesaugt. Das Rohprodukt, das noch etwas chlorhaltig war, wog nach dem Trocknen 2 g, was einer Ausbeute von 70.8 % d. Th. entspricht. Dieses noch recht unreine Präparat wurde mehrmals aus Methylalkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant [bei 178° (korr.)] stehen blieb. Weizmann gibt für sein Produkt ebenfalls 178° an.

0.1200 g Sbst.: 0.3328 g CO_2, 0.0452 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238.1). Ber. C 75.60, H 4.23.

Gef. » 75.63, » 4.16.

Das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol und Nitro-benzol, in der Wärme auch von Ligroin aufgenommen. Alkohol und Äther lösen es in der Wärme gut, noch leichter Eisessig und Aceton. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist blutrot, in konz. Schwefelsäure orangerot.

[1]) Soc. **91**, 1685 [1905].

VI. Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit Phenolen: 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure (Formel XVII).

Diese Verbindung wurde in der gleichen Weise, wie die entsprechende Säure aus Phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol mittels Aluminiumchlorid, unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel, aus den Komponenten dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurde käufliche Tetrachlor-phthalsäure verwandt, die durch Schmelzen in ihr Anhydrid verwandelt wurde.

14.2 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 5.4 g *p*-Kresol wurden in 50 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und in die Lösung portionsweise 16 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktionsmasse wurde $2^1/_2$—3 Stunden im Ölbade einer Temperatur von 125° ausgesetzt, wobei die Farbe der Schmelze von braungelb in dunkelbraunrot überging. Bei der Aufarbeitung wurden 16.5 g = 84.8 % d. Th. einer gelben Substanz vom Schmp. 225—230° erhalten, die sich glatt in Ammoniak löst. Die Säure wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Xylol umkrystallisiert und schmolz dann bei 232—235° (korr.). Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Die Säure krystalllisiert in schwach gelblichen, rhombischen Platten.

0.1654 g Sbst.: 0.2763 g CO_2, 0.0309 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 0.2960 g AgCl.

$C_{15}H_8O_4Cl_4$ (393.9). Ber. C 45.69, H 2.05, Cl 36.01.
Gef. » 45.56, » 2.09, » 36.25.

Die Säure wird leicht von Äthylalkohol und Äther, in der Wärme auch von Methylalkohol aufgenommen; sie löst sich in der Hitze in viel Benzol, leichter in Eisessig, Xylol und Aceton. Beim längeren Kochen mit Alkalien, von denen sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen wird, geht die Säure quantitativ in das Xanthonderivat über.

2-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure (Formel XVIII).

Der Ringschluß der 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure zu obenstehendem Xanthon gelingt durch Kochen der Säure mit Alkalien. Die Versuche wurden sowohl mit Natriumcarbonat wie mit Natronlauge durchgeführt und in beiden Fällen eine quantitative Umsetzung erzielt.

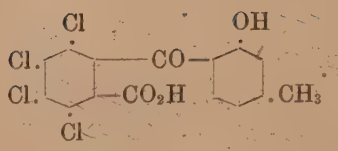
1 g 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 225—230° wurden a) mit 4 g krystallisierter Soda, die in 15 ccm Wasser gelöst war, und b) mit 4 ccm 33-proz. Natronlauge und 16 ccm Wasser etwa $^1/_2$ Stunde im Stehkölbchen zum Sieden erhitzt. Es tritt zunächst Lösung ein, bei weiterem Erhitzen scheidet sich das Natriumsalz der gebildeten Xanthon-carbonsäure als dicker, weißlicher Niederschlag aus. Nach $^1/_2$-stündigem Kochen des Breies ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig verdünnter Lauge gewaschen und in viel heißem Wasser aufgenommen, wobei der größte Teil in Lösung geht. Kocht man die wäßrige Lösung längere Zeit, so scheidet sich ein Teil des Xanthons als weißflockiger Niederschlag wieder aus. Man versetzt mit Salzsäure und filtriert die entstandene Xanthon-carbonsäure ab. Erhalten wurden in beiden Fällen 0.9 g eines farblosen Körpers, der bei 255—257° schmilzt. Die Ausbeute entspricht somit der theoretischen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz schöne, farblose, prismatische Nadeln und schmilzt bei 263—266° (korr.).

0.1516 g Sbst.: 0.2860 g CO_2, 0.0300 g H_2O. — 0.1643 g Sbst.: 0.1978 g AgCl.

$C_{15}H_7O_4Cl_3$ (357.4). Ber. C 50.37, H 1.97, Cl 29.77.
Gef. » 30.52, » 2.21, » 29.78.

Das Xanthon-Derivat wird in der Wärme von viel Benzol, leichter von Xylol und Toluol aufgenommen. Es löst sich in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Aceton auf. Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung fluoresciert grün.

2'-Oxy-4'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure,



Diese Verbindung wurde durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit *m*-Kresol unter den gleichen Bedingungen und mit denselben Mengen Ausgangsmaterial dargestellt, wie solche bei der Kondensation mit *p*-Kresol beschrieben wurden. Erhalten wurden 15 g = 76.6% der Theorie einer gelben Substanz, die sich glatt in Ammoniak löst und bei 205—210° schmilzt. Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig und Toluol. Der Schmelzpunkt der in schwach gelblichen, prismatischen Platten krystallisierenden Säure liegt bei 226—228° (korr.).

0.1684 g Sbst.: 0.2432 g AgCl.

$C_{15}H_8O_4Cl_4$ (393.9). Ber. Cl 36.01. Gef. Cl 35.73.

Die Eigenschaften der Säure sind die gleichen wie die der aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol erhaltenen.

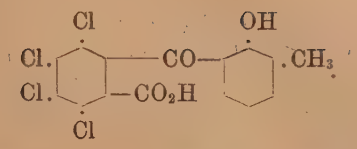
3-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure.

2 g rohe 2'-Oxy-4'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 205—210° wurden mit 8 ccm 33-proz. Natronlauge und 30 ccm Wasser ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Der filtrierte Niederschlag ergab beim Zersetzen mit Salzsäure 1.7 g = 93.7% der Theorie eines weißen, flockigen Xanthons vom Schmp. 252—255°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 254—256° (korr.) unter Zersetzung. Es bildet schöne, farblose, prismatische, bis ½ cm lange Nadeln von gleichen Eigenschaften wie das isomere Produkt.

0.1686 g Sbst.: 0.2036 g AgCl.

$C_{15}H_7O_4Cl_3$ (357.4). Ber. Cl 29.77. Gef. Cl 30.01.

2'-Oxy-3'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesure,



Diese Säure wurde durch Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit *o*-Kresol gewonnen. Aus den bei dem *p*-Kresol angegebenen Mengen wurden 15 g = 76.6 der Theorie eines braungelben Körpers erhalten, der unscharf bei 195—210° schmolz und sich in Alkalien mit violetter Farbe löste, verursacht durch geringe Beimengen von Kresol-phthalein-Derivat. Zur Reinigung wurden 2 g des Rohproduktes in 25 ccm Xylol gelöst und in der Wärme mit 5 g Ligroin versetzt. Es krystallisierten beim Abkühlen 1.5 g vom Schmp. 219—222° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure stieg der Schmelzpunkt der in gelben, rhombischen Platten krystallisierenden Säure auf 222—225° (korr.). Die Lösungsfarbe in Ammoniak war gelb.

0.1546 g Sbst.: 0.2244 g AgCl.

$C_{15}H_8O_4Cl_4$ (393.9). Ber. Cl 36.01. Gef. Cl 35.91.

4-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure.

Zur Umwandlung in das Xanthon-Derivat wurden 2 g rohe 2'-Oxy-3'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 195—210° mit 8 ccm 33-proz. Natronlauge und 30 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Der weißliche Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit stark verdünnter Lauge gewaschen, bis letztere nicht mehr violett abläuft. Aus der alkalischen violetten Lauge schied sich beim Einleiten von Kohlendioxyd 0.3 g braunrotes, unreines Kresol-phthalein-Derivat ab, das nicht weiter untersucht wurde. Durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Salzsäure wurde 1.5 g (das sind 82.7 % der Theorie) Xanthon-Derivat erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierende Produkt bei 270—273° unter Zersetzung.

0.1716 g Sbst.: 0.2092 g AgCl.

$C_{15}H_7O_4Cl_3$ (357.4). Ber. Cl 29.77. Gef. Cl 30.16.

2'-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure.

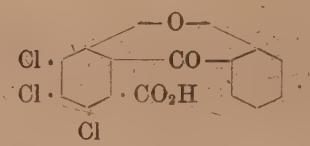
Die Kondensation von 14.2 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 5 g Phenol mittels 18 g Aluminiumchlorid bei Gegenwart von 50 ccm Acetylentetrachlorid während 3 Stunden bei 125° ergab 14.9 g = 78.9 % der Theorie einer graugelben Substanz vom unscharfen Schmp. 190—197°, die sich in Alkalien mit violetter Farbe löst, verursacht durch Beimengen von wenig Phenol-phthalein-Derivat. — Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Essigsäure liegt der Schmelzpunkt der in farblosen, glänzenden, Borsäure-ähnlichen Blättchen krystallisierenden Substanz bei 216—218° (korr.).

0.1948 g Sbst.: 0.2971 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_4$ (379.8). Ber. Cl 37.34. Gef. Cl 37.72.

Die Eigenschaften der Säure sind die gleichen wie die des aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol dargestellten Säurederivates.

5.6.7-Trichlor-xanthon-8-carbonsäure,



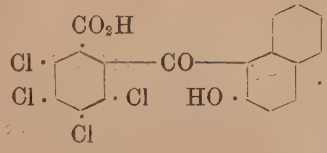
Die aus vorstehender roher Säure durch Kochen mit Natronlauge entstehende Trichlor-xanthon-carbonsäure liefert eine Ausbeute von 88.5 % der Theorie, während das Phthalein in der alkalischen Lauge bleibt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierende Xanthon-Derivat bei 261—264° (korr.).

0.1734 g Sbst.: 0.2162 g AgCl.

$C_{14}H_5O_4Cl_3$ (343.4). Ber. Cl 30.98. Gef. Cl 30.96.

VII. Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit β-Naphthol.

2'-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure,



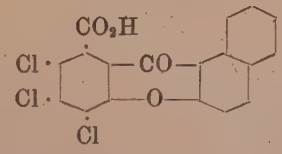
5 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 2.5 g β-Naphthol wurden in 25 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und portionsweise 7 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Der beim Aufarbeiten hinterbleibende Rückstand wurde heiß filtriert und wog 7.2 g = 95.7 % der Theorie; er ist gelblichbraun gefärbt und schmilzt bei 195—204°. Zum Umkrystallisieren eignen sich Toluol und Essigsäure. Der Schmelzpunkt der reinen, in Form gelblicher, rhombischer Platten krystallisierenden Säure liegt bei 214—217° (korr.).

0.2034 g Sbst.: 0.2740 g AgCl.

$C_{18}H_8O_4Cl_4$ (429.9). Ber. Cl 32.99. Gef. Cl 33.34.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, in der Hitze auch in Methylalkohol. Sie ist wenig löslich in Benzol und wird in der Wärme von Toluol, leichter noch von Nitro-benzol, aufgenommen. In Eisessig und Aceton ist sie gut löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen und geht beim längeren Kochen damit in das entsprechende Xanthon über.

4'.5'.6'-Trichlor-1.2-naphtho-xanthon-1'-carbonsäure,



Aus 2 g roher Oxy-tetrachlor-naphthoyl-benzoesäure wurden erhalten 1.55 g vom Schmp. 268—270°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol schmolz die in grauweißen, verfilzten Nadeln krystallisierende Trichlor-naphthoxanthon-carbonsäure bei 273—275° (korr.) unter Zersetzung.

0.1766 g Sbst.: 0.1932 g AgCl.

$C_{18}H_7O_4Cl_3$ (393.4). Ber. Cl 27.04. Gef. Cl 27.30.

Sie ist wenig löslich in Äther und Benzol, in der Wärme gut in Nitro-benzol. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelbroter Farbe gelöst; die Lösung fluoresciert grün.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemisch-Technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. Ullmann, für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Mithilfe bei ihrer Durchführung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Auch Hrn. Geh.-Rat. Prof. Dr. H. Wichelhaus bin ich für sein gütiges Interesse zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 2. März 1890 wurde ich als Sohn des Fabrikbesitzers Rudolph Schmidt in Berlin geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Vom Oktober 1896 bis Oktober 1908 besuchte ich das Friedrich-Wilhelms-Gymnasium in Berlin, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Oktober 1908 trat ich als Lehrling in die Großhandlung und chemische Fabrik von Brückner, Lampe & Co., Berlin, ein, wo ich bis zum Oktober 1910 tätig war. Darauf genügte ich meiner Dienstpflicht als Einj.-Freiwilliger beim Vorpommerschen Feld-Art.-Regt. 38 in Stettin. — Vom Oktober 1911 ab besuchte ich als stud. chem. die Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin und habe im ersten Chemischen Institut der Universität praktisch gearbeitet, wo ich im Herbst 1913 mein Verbandsexamen bestand. Vom Oktober 1913 bis August 1914 arbeitete ich an meiner Promotionsarbeit, die ich unter Anleitung von Hrn. Prof. Dr. Ullmann im Technologischen Institut der Universität ausführte. — Bei Kriegsausbruch unterbrach ich meine Studien und war vom ersten Mobilmachungstage bis Januar 1919 als Leutnant der Reserve und Ordonnanzoffizier zuerst beim Generalkommando X. Res.-Korps, später beim Stabe des Generalkommandos 52 im Felde. — Vom Januar bis Juli 1919 habe ich meine Dissertationsarbeit im Technologischen Institut der Universität beendet. Die Promotionsprüfung bestand ich am 6. Oktober 1919.